



## НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 302–314

*Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 302–314

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-4-302-314>

Научная статья  
УДК 538.915

### Особенности атомного строения и электронных свойств гибридных пленок, образованных одностенными углеродными нанотрубками и бислойным графеном

М. М. Слепченков ✉, П. В. Барков, О. Е. Глухова

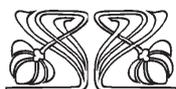
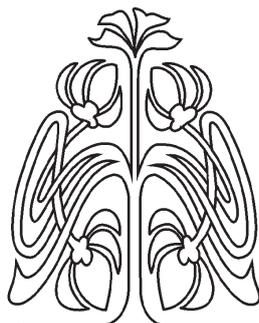
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, [slepchenkovm@mail.ru](mailto:slepchenkovm@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>

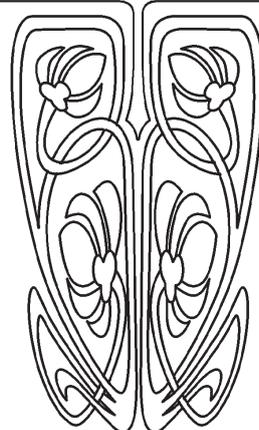
Барков Павел Валерьевич, младший научный сотрудник отдела математического моделирования, [barkovssu@mail.ru](mailto:barkovssu@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2167-1615>

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики, [glukhovaoe@info.sgu.ru](mailto:glukhovaoe@info.sgu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

**Аннотация.** Сочетание углеродных нанотрубок и графена открывает широкие возможности для получения наноматериалов с настраиваемыми свойствами и их применения в разработке элементной базы нанoeлектронных устройств. Для управления свойствами гибридных структур, образованных графеном и нанотрубками, важно понимать закономерности протекания в них физических процессов на атомарном уровне. Эффективным инструментом решения этой задачи являются методы компьютерного моделирования. В данной работе в рамках теории функционала плотности в приближении сильной связи проводится исследование электронных свойств гибридных пленок, образованных бислойным графеном и горизонтально ориентированными одностенными углеродными нанотрубками. На основе нанотрубок с индексами хиральности (5,5), (6,0), (12,6) и (16,0) построены энергетически устойчивые суперъчейки четырех атомных конфигураций гибридных пленок графен-нанотрубки. Для построенных суперъчеек проведен анализ зонной структуры и распределения плотности электронных состояний. Выявлено, что конфигурации графен-(5,5) и графен-(16,0) обладают металлическим типом проводимости, в то время как конфигурации графен-(6,0) и графен-(12,6) характеризуются наличием энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Установлено, что при формировании профиля распределения плотности электронных состояний гибридных пленок графен-нанотрубки определяющую роль играют нанотрубки. Ключевым фактором в определении типа проводимости пленок является взаимная ориентация нанотрубок и графена в составе суперъчейки. Таким образом, варьируя хиральностью нанотрубок и способом их расположения относительно графена, можно управлять электронными свойствами гибридных пленок графен-нанотрубки.



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





**Ключевые слова:** гибридные пленки, бислойный графен, одностенные углеродные нанотрубки, теория функционала плотности в приближении сильной связи, зонная структура, плотность электронных состояний

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2289.2021.1.2) (построение и оценка энергетической устойчивости атомистических моделей гибридных структур графен-нанотрубки) и Российского научного фонда (проект № 21-19-00226) (расчеты зонной структуры и интерпретация полученных результатов).

**Для цитирования:** Слепченков М. М., Барков П. В., Глухова О. Е. Особенности атомного строения и электронных свойств гибридных пленок, образованных одностенными углеродными нанотрубками и бислойным графеном // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 302–314. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-4-302-314>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Features of the atomic structure and electronic properties of hybrid films formed by single-walled carbon nanotubes and bilayer graphene

M. M. Slepchenkov<sup>✉</sup>, P. V. Barkov, O. E. Glukhova

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Mikhail M. Slepchenkov, [slepchenkovm@mail.ru](mailto:slepchenkovm@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>

Pavel V. Barkov, [barkovssu@mail.ru](mailto:barkovssu@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2167-1615>

Olga E. Glukhova, [glukhovaoe@info.sgu.ru](mailto:glukhovaoe@info.sgu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

**Abstract. Background and Objectives:** The combination of carbon nanotubes and graphene opens up wide opportunities for the production of nanomaterials with customizable properties and their application in the development of the element base of nanoelectronic devices. To control the properties of hybrid structures formed by graphene and nanotubes, it is important to understand the regularities of physical processes in them at the atomic level. Methods of computer modeling are an effective tool for solving this problem. The purpose of research is to identify the regularities of the influence of the atomic structure features on the electronic properties of hybrid films formed by bilayer graphene and single-walled carbon nanotube of various topologies. **Materials and Methods:** Energetically stable supercells of four atomic configurations of graphene-nanotube hybrid films were constructed on the basis of nanotubes (5,5), (6,0), (12,6) and (16,0). The analysis of the band structure and distribution of the density of electronic states was carried out for the constructed supercells using a density functional based tight binding method. **Results:** It has been revealed that the graphene-(5,5) and graphene-(16,0) configurations have a metallic type of conductivity, while the graphene-(6,0) and graphene-(12,6) configurations are characterized by the presence energy gap between the valence band and the conduction band. It has been found that nanotubes play a decisive role in the formation of the density of states profile of hybrid films. The key factor in determining the type of conductivity of hybrid films is the mutual orientation of nanotubes and graphene in the composition of the film. **Conclusion:** Thus, by varying the chirality of nanotubes and the method of their arrangement relative to graphene, one can control the electronic properties of hybrid graphene-nanotube films.

**Keywords:** hybrid films, bilayer graphene, single-wall carbon nanotubes, density functional based tight binding method, band structure, density of electronic states

**Acknowledgements:** This work was funded by the Grant Council of the President of the Russian Federation for the state support of young Russian scientists – candidates of science (project No. MK-2289.2021.1.2) (construction and assessment of the energy stability of atomistic models of graphene-nanotube hybrid structures) and by the Russian Science Foundation (project No. 21-19-00226) (calculations of the band structure and interpretation of the obtained results).

**For citation:** Slepchenkov M. M., Barkov P. V., Glukhova O. E. Features of the atomic structure and electronic properties of hybrid films formed by single-walled carbon nanotubes and bilayer graphene. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 302–314 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-4-302-314>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

### Введение

Гибридные наноструктуры, полученные путем сочетания графена и углеродных нанотрубок (УНТ), являются одними из наиболее активно обсуждаемых в научной литературе современных наноматериалов [1–10]. Объединение одномерных нанотрубок (1D) и двумерного графена (2D) в единую структуру открывает широкие возможности получения новых многофункциональных наноматериалов с улучшенными свойствами для разработки электронных устройств

следующего поколения [11, 12]. В настоящее время существуют различные подходы к формированию гибридных структур на основе графена и УНТ, различающиеся как технологией получения гибрида, так и типом его топологической архитектуры [13]. Как отмечают в работе [14], гибридные структуры графен-УНТ принято разделять на три общих топологических типа: 1) УНТ ориентированы горизонтально по отношению к плоскости графена; 2) УНТ ориентированы вертикально по отношению к плоскости графена;



3) УНТ обернуты листами графена. Наиболее распространенным является первый из вышеперечисленных типов топологических архитектур. Для формирования гибридной структуры графен-УНТ данного типа используются как одностенные УНТ (ОУНТ), так и многостенные УНТ (МУНТ), которые могут располагаться либо на графене, либо служить для него подложкой [15–18]. С позиции практического применения в электронике для создания гибридных структур графен-УНТ предпочтительнее использовать именно ОУНТ, поскольку они обладают лучшими свойствами по сравнению с МУНТ, в том числе более высокой удельной поверхностью, более низкой плотностью дефектов и настраиваемыми электронными характеристиками в соответствии с хиральностью нанотрубок [19]. Уже разработаны сверхтонкие полностью углеродные наноструктуры из ОУНТ и графена, связанных ковалентно [20–22] или силами Ван-дер-Ваальса [23,24], которые демонстрируют усиление механических, электрических и оптических свойств по сравнению с составляющими их углеродными материалами. Одной из актуальных задач данного направления является синтез гибридных пленок графен-ОУНТ с заданной морфологией. Успешные попытки синтеза как «арматурного графена» [21], так и «графена на заклепках» [22] наглядно иллюстрируют возможность эффективного управления физическими свойствами гибридных пленок графен-ОУНТ. Расширяется спектр областей потенциального применения гибридных пленок графен-ОУНТ. Экспериментально показано, что пленки графен-ОУНТ могут быть использованы в качестве гибких и прозрачных электродов для транзисторов [16], диодов [25], аккумуляторных батарей [26], сенсоров [27], а также в качестве эмиссионного источника вакуумных электронных устройств [28] и светособирающего слоя фотоприемника [29].

Для управления свойствами гибридных пленок графен-ОУНТ важно понимать механизмы протекания в них физических процессов на атомном уровне и установить влияние особенностей строения на свойства пленок. Эффективным инструментом проведения подобных исследований являются методы компьютерного моделирования. В частности, с их помощью проводится изучение механизмов тепло- и электропроводности в гибридных структурах графен-ОУНТ [30,31]. В работе [30] методом неравновесной молекулярной динамики установлено, что существенную роль в поведении тепловой граничной проводимости

гибридных структур на основе горизонтально ориентированных ОУНТ и графеновых нанолент с ростом температуры играет неупругое рассеяние фононов. Показано, что по мере увеличения силы межфазного взаимодействия тепловая граничная проводимость монотонно увеличивается из-за возникающей усиленной фононной связи между ОУНТ и графеном. На основе результатов расчетов методом функционала плотности (DFT, density functional theory) и методом неравновесных функций Грина, выполненных для атомистической модели гибридной структуры, состоящей из одной ОУНТ типа «armchair» и двух ОУНТ типа «zigzag», было показано, что добавление графеновых чушек приводит к появлению дополнительных электронных состояний на уровне Ферми, вызывающих увеличение проводимости гибридной структуры графен-ОУНТ [31]. С помощью метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB, density functional based tight binding) проведено исследование колебательных свойств гибридных структур графен-ОУНТ (8,8) и графен-ОУНТ (16,0), по результатам которого установлено, что возникающие при формировании структуры деформации играют главенствующую роль в появлении заметных сдвигов частот комбинационного рассеяния ОУНТ и графена в гибридной структуре [32].

В то же время малоизученными остаются вопросы управления электронными свойствами гибридных структур графен-ОУНТ за счет выбора определенной топологии нанотрубок и графена, а также их взаимной ориентации в составе гибридной архитектуры.

В данной работе проводится исследование электронного строения гибридных пленок графен-ОУНТ различной топологии методом DFTB с целью установления закономерностей влияния особенностей атомного строения на электронные свойства вышеназванных пленок.

## 1. Методы и подходы

Для проведения расчетов использовался метод DFTB [33], реализованный в программном пакете квантово-механического моделирования DFTB+ [34]. Приближение сильной связи вводится в метод DFT с помощью теории возмущений, применяемой при вычислении полной энергии системы. В рамках метода DFTB осуществляется разложение в ряд Тейлора функционала полной энергии в уравнениях Кона – Шэма [33]. Электронная плотность системы  $n(\vec{r})$ , минимизи-



рующая функционал полной энергии, выражается через эталонную электронную плотность заряда  $n_0(\vec{r})$  в виде  $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})$ , где  $\delta n(\vec{r})$  – малая флуктуация плотности заряда. Функционал энергии раскладывается в ряд Тейлора в точке, соответствующей эталонной плотности. В итоге выражение для полной энергии системы принимает вид [33]:

$$E_{KS}[n_0 + \delta n] = E_0[n_0] + E_{rep}[n_0] + E_{2nd}[n_0, \delta n], \quad (1)$$

где  $E_0[n_0]$  – суммарная энергия электронов на заполненных орбиталях,  $E_{rep}[n_0]$  – энергия взаимного отталкивания частиц,  $E_{2nd}[n_0, \delta n]$  – энергия, обусловленная флуктуациями электронной плотности. Для расчета матричных элементов гамильтониана применяется двухцентровое приближение. В методе DFTB используется валентное приближение, согласно которому наибольший вклад в полную энергию вносят валентные орбитали, описываемые в рамках базиса орбиталей слейтеровского типа с параметрами Слэтера – Костера рbc-0-3 для всех парных взаимодействий [35].

Нахождение равновесной конфигурации суперъячеек гибридных пленок графен-ОУНТ осуществлялось в результате оптимизации геометрических параметров атомной структуры методом DFTB. В ходе оптимизации выполнялось релаксационное сканирование энергетической поверхности гибридной пленки, которое подразумевало пошаговое изменение длин векторов трансляций  $L_x$ ,  $L_y$  с оптимизацией геометрии атомной сетки суперъячейки, построенной для этих векторов  $L_x$ ,  $L_y$ .

Выбор метода DFTB для расчетов обусловлен тем, что суперъячейки рассматриваемых в работе атомных конфигураций гибридных структур графен-ОУНТ содержат до 440 атомов, что увеличивает трудоемкость расчетов зонной структуры таких объектов. В свою очередь, метод DFTB примерно на три порядка быстрее, чем метод DFT. В работе [36] на примере атомной структуры графена показано, что метод DFTB способен успешно воспроизводить структурные и энергетические характеристики, сравнимые по точности с результатами расчета методом функционала плотности, но при меньших вычислительных затратах.

## 2. Атомистические модели гибридных пленок графен-ОУНТ

Для проведения исследований были построены 4 структурные конфигурации гибридной пленки графен-ОУНТ, различающиеся типом

ОУНТ и взаимной ориентацией ОУНТ и графена. Для формирования структуры графен-ОУНТ были выбраны ОУНТ с индексами хиральности (5,5), (6,0), (16,0), (12,6) и бислойный графен с типами упаковки слоев AA и AB. Выбор указанных выше нанотрубок объясняется следующими причинами. Нанотрубки (12,6) и (16,0) диаметром  $\sim 1.2$  нм являются одними из наиболее часто синтезируемых ОУНТ с высокой чистотой (больше 90%) [37,38]. Нанотрубки (5,5) и (6,0) являются хорошо апробированными модельными объектами для изучения электронных свойств ОУНТ [39,40]. Кроме того, необходимость использования ОУНТ (5,5) и (6,0) для формирования некоторых структурных конфигураций пленки графен-ОУНТ продиктована также размерами суперъячейки и количеством входящих в нее атомов, благоприятными для обеспечения сходимости квантовых расчетов. Поскольку во многих натуральных экспериментах многослойный графен более стабилен, чем монослойный графен, в атомистических моделях гибридных пленок графен-ОУНТ используется бислойный графен.

Равновесные конфигурации суперъячеек рассматриваемых топологических типов гибридных пленок графен-ОУНТ изображены на рис. 1. Первая конфигурация (V1) гибридной пленки графен-ОУНТ представляла собой бислойный графен с типом упаковки слоев AA и ОУНТ типа «armchair» с индексами хиральности (5,5). ОУНТ (5,5) ориентирована вдоль края графена со структурой типа «armchair» (вдоль оси Y), при этом краевые атомы нанотрубки располагаются над атомами края графена со структурой типа «zigzag» (см. рис. 1, а). Вторая конфигурация (V2) образована бислойным графеном с типом упаковки слоев AA и ОУНТ типа «zigzag» с индексами хиральности (16,0). Краевые атомы нанотрубки в этом случае располагаются над атомами края графена со структурой типа «zigzag» (вдоль оси X), а сама ОУНТ (16,0) ориентирована вдоль края графена со структурой типа «armchair» (см. рис. 1, б). Третья конфигурация (V3) образована бислойным графеном с типом упаковки слоев AB (смещение слоев вдоль оси Y на величину  $0.6 \text{ \AA}$ ) и хиральной ОУНТ (12,6). В отличие от первых двух конфигураций в данном случае бислойный графен располагается над нанотрубкой (см. рис. 1, в). Наконец, четвертая конфигурация (V4) представлена бислойным графеном с типом упаковки слоев AB (смещение слоев вдоль оси Y на величину  $11.6 \text{ \AA}$ ) и двумя слоями ОУНТ типа «zigzag»

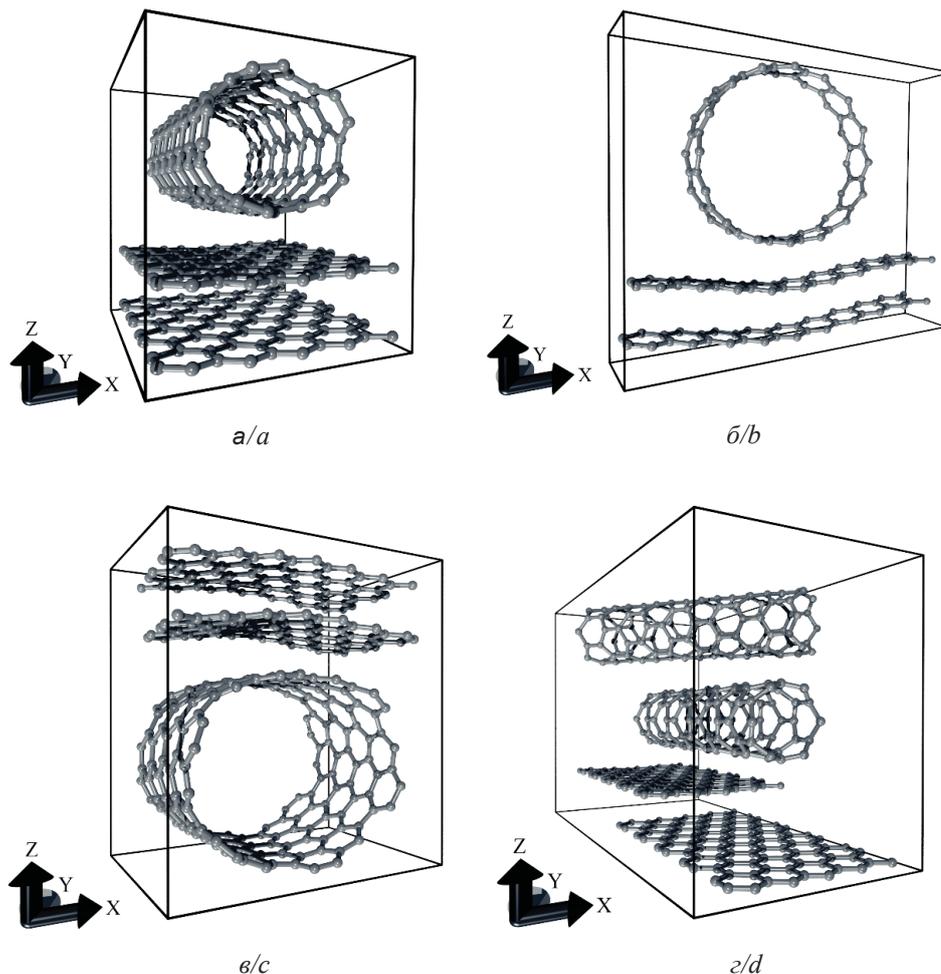


Рис. 1. Равновесные конфигурации суперъчеек рассматриваемых топологических типов гибридных пленок графен-ОУНТ: а – тип V1, б – тип V2, в – тип V3, г – тип V4  
Fig. 1. Equilibrium configurations of supercells of the considered topological types of hybrid graphene-SWCNT films: type V1 (a), type V2 (b), type V3 (c), type V4 (d)

(6,0), располагающимися на графене. При этом нижний слой ОУНТ ориентирован вдоль края «armchair» листа графена, а верхний слой ОУНТ повернут относительно нижнего на угол  $45^\circ$  (см. рис. 1, г). Расстояние между слоями нанотрубок составляет  $\sim 2.8 \text{ \AA}$ . Последние две конфигурации гибридной пленки подобраны таким образом, чтобы создать внутри структуры графен-ОУНТ так называемые «островки» повышенной плотности, отвечающие экспериментальным данным по синтезу графен-нанотрубных композитов [9]. Во всех описанных выше конфигурациях расстояние между слоями графена составляет  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ . Расстояние между графеном и ОУНТ изменяется в диапазоне  $3\text{--}3.3 \text{ \AA}$  в зависимости от типа конфигурации гибридной структуры. Из рис. 1 видно, что для конфигураций гибридных пленок V2 и V3 наблюдается деформация атомной

сетки и листов графена и ОУНТ, которая вызвана малой протяженностью фрагментов графена и большим диаметром ОУНТ в составе суперъчейки по сравнению с конфигурациями V1 и V4 и, как следствие, более сильными взаимным влиянием нанотрубки и графена.

Длины векторов трансляции суперъчеек после оптимизации приведены в табл. 1. Для построенных суперъчеек проведена оценка энергетической устойчивости по величине энтальпии формирования  $\Delta H_f$ , определяемой согласно формуле

$$\Delta H_f = (E_f - E_{gr} - E_{tube})/N, \quad (2)$$

где  $E_f$  – энергия гибридной пленки графен-ОУНТ,  $E_{gr}$  – энергия графеновых слоев,  $E_{tube}$  – энергия нанотрубки,  $N$  – количество атомов в суперъчейке. Структура гибридной пленки конфигурировалась



таким образом, чтобы ее суммарная энергия по абсолютной величине была меньше, чем для отдельных ее составляющих. Значения  $\Delta H_f$  приведены в табл. 1, из которой видно, что каждая

из рассмотренных конфигураций характеризуется отрицательной энтальпией формирования. Следовательно, итоговые атомные конфигурации суперъчеек являются энергетически выгодными.

Таблица 1 / Table 1

**Метрические и энергетические характеристики суперъчеек гибридных пленок графен-ОУНТ**  
**Metric and energy characteristics of supercells of graphene-SWCNT hybrid films**

Характеристики / Characteristics	V1	V2	V3	V4
Количество атомов / Number of atoms	300	144	308	440
Длины векторов трансляций, Å / Lengths of translation vectors, Å	$L_x = 12.35$ $L_y = 17.25$	$L_x = 24.63$ $L_y = 4.29$	$L_x = 17.07$ $L_y = 11.10$	$L_x = 12.38$ $L_{y1} = 4.25$ $L_{y2} = 21.47$
$\Delta H_f$ , eV/atom	-0.11	-0.33	-0.14	-0.1

Атомистические модели гибридных пленок графен-ОУНТ, полученные в результате транс-

ляции суперъчеек в двух направлениях (X и Y), представлены на рис. 2.

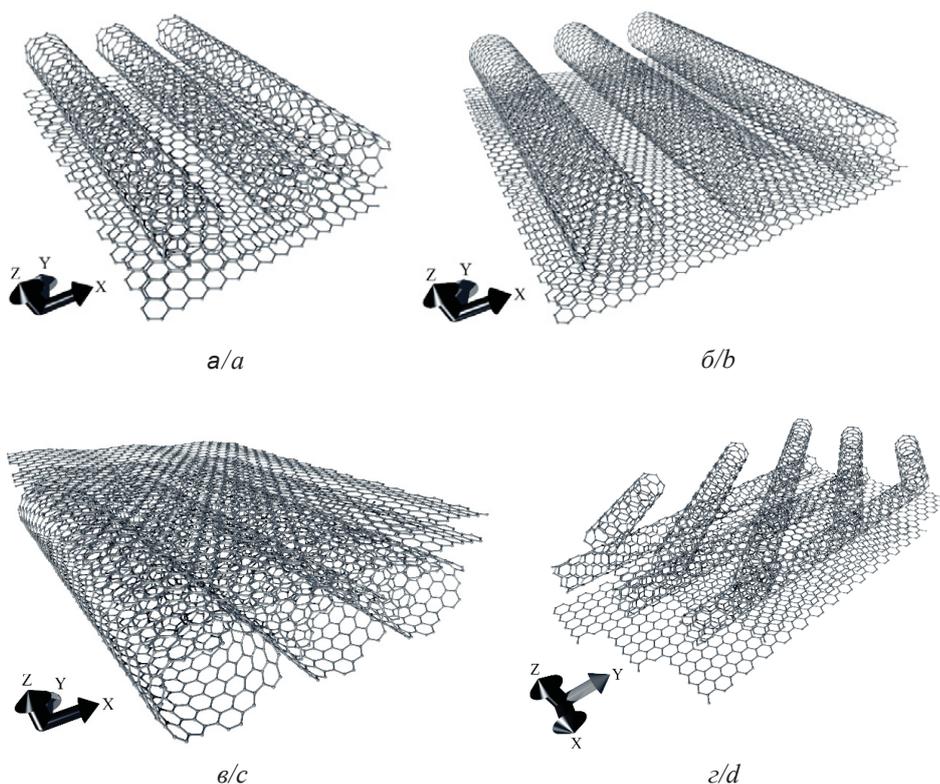


Рис. 2. Атомистические модели протяженных фрагментов гибридных пленок графен-ОУНТ: а – тип V1, б – тип V2, в – тип V3, г – тип V4  
 Fig. 2. Atomistic models of extended fragments of graphene-SWCNT hybrid films: type V1 (a), type V2 (b), type V3 (c), type V4 (d)

### 3. Электронные свойства гибридных пленок графен-ОУНТ

Для выявления особенностей электронного строения энергетически стабильных суперъчеек гибридных пленок графен-ОУНТ проведены

расчеты зонной структуры и распределения плотности электронных состояний (DOS, density of states). Для расчета зонной структуры каждой топологической модели применялся квантовый метод DFTB, в рамках которого строился гамиль-



тониан и рассчитывались энергетические зоны. Отметим, что первая зона Бриллюэна для всех атомных конфигураций гибридных пленок графен-ОУНТ представляет собой прямоугольник, поскольку суперъячейка является периодической только в двух направлениях. Направление обхода первой зоны Бриллюэна и её высоко симметричные точки показаны на рис. 3, а. Была

выбрана траектория обхода М–Г–J–K–Г. Расчеты проводились в базисе атомных  $p$ -орбиталей. На рис. 3 представлены диаграммы зонных структур гибридных пленок графен-ОУНТ для интервала энергий вблизи уровня Ферми  $E_F$ , поскольку определяющий вклад в проводящие свойства материала вносят именно электронные состояния на уровне Ферми.

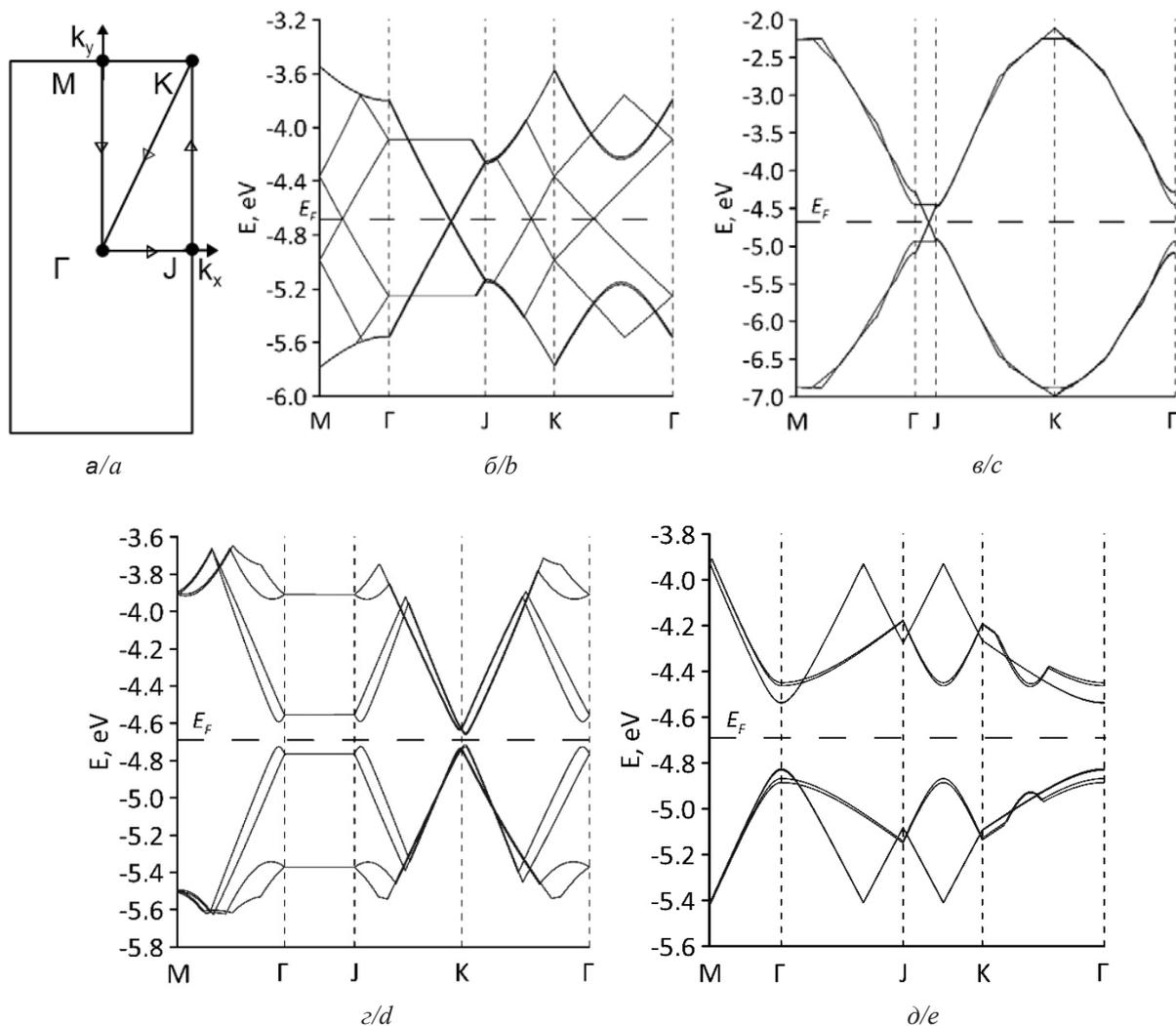


Рис. 3. Зонные структуры гибридных пленок графен-ОУНТ: а – первая зона Бриллюэна с точками симметрии, б – тип V1, в – тип V2, г – тип V3, д – тип V4

Fig. 3. Band structures of graphene-SWCNT hybrid films: first Brillouin zone with points of symmetry (a), type V1 (b), type V2 (c), type V3 (d), type V4 (e)

Из представленных на рис. 3 диаграмм видно четкое разделение рассматриваемых конфигураций гибридных пленок графен-ОУНТ по типу проводимости. Конфигурации V1 и V2 характеризуются бесщелевой зонной структурой, свойственной пленкам с металлическим типом проводимости. Для конфигурации V1 с ОУНТ

(5,5) наблюдается пересечение валентной зоны и зоны проводимости как между точками Г и J, так и слева и справа от них (см. рис. 3, б). Для конфигурации V2 с ОУНТ (16,0) пересечение зон наблюдается лишь между точками симметрии Г и J (см. рис. 3, в). В зонной структуре конфигураций V3 и V4 с «островками» повышенной



плотности открывается энергетическая щель. В случае конфигурации V4 с ОУНТ (6,0) щель довольно заметная и составляет несколько десятых электрон-вольта (см. рис. 3, *д*), в то время как для конфигурации V3 щель между зонами справа от точки К незначительная и составляет порядка  $\sim 0.05$  эВ (см. рис. 3, *з*).

Для объяснения полученных результатов на основе рассчитанных зонных структур проведены расчеты распределений DOS. Наша задача заключалась в установлении законо-

мерностей формирования профиля DOS пленок графен-ОУНТ путем определения вклада составляющих их графена и нанотрубок. На рис. 4 изображены фрагменты рассчитанных распределений DOS гибридных пленок графен-ОУНТ и их структурных компонентов для интервала энергий вблизи уровня Ферми  $E_F$ , значения которого для каждой конфигурации пленки приведены в табл. 2. В ней также указаны значения энергетической щели  $E_{\text{gap}}$  пленок графен-ОУНТ.

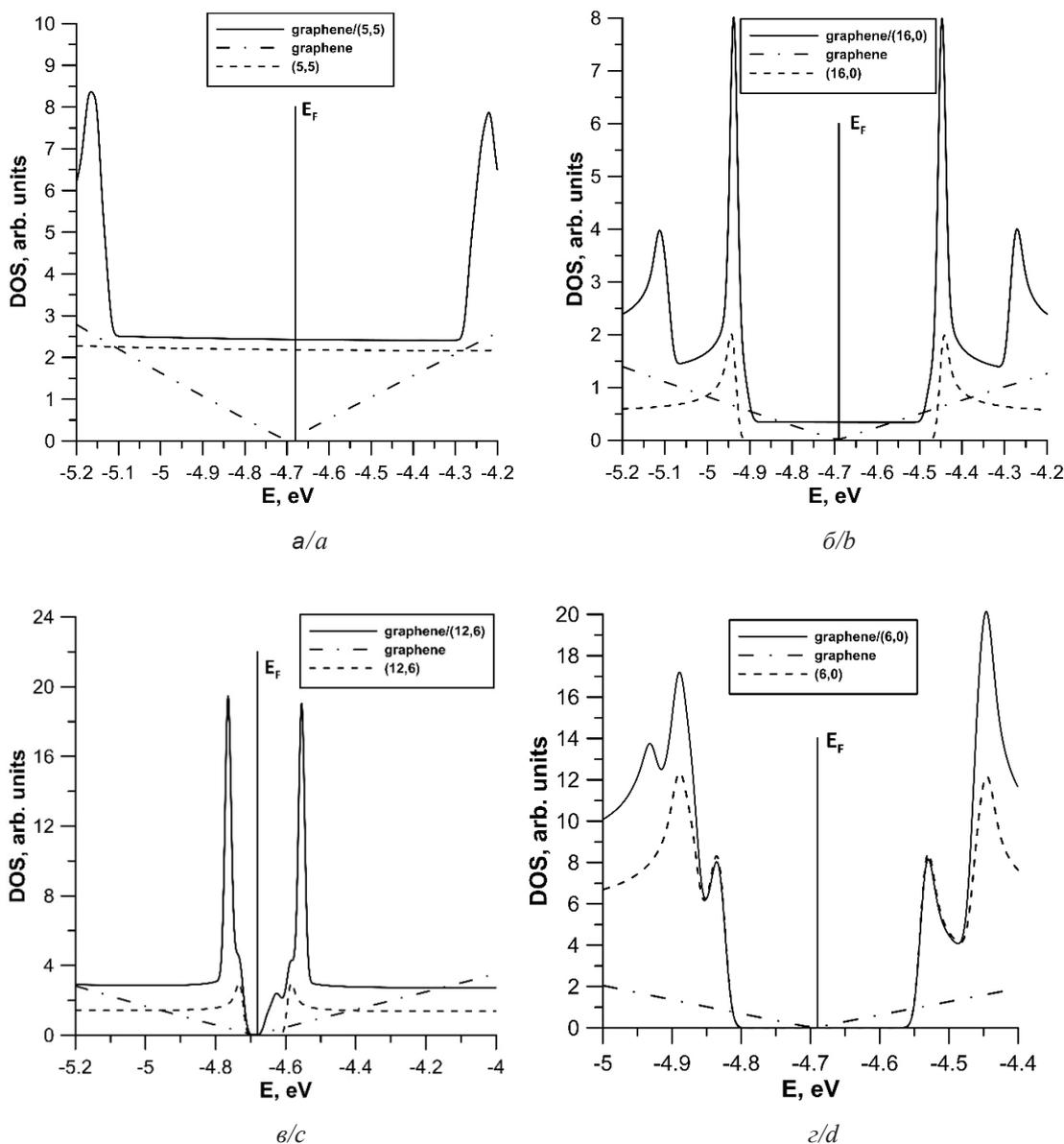


Рис. 4. Распределения DOS гибридных пленок графен-ОУНТ и составляющих их фрагментов: *а* – тип V1, *б* – тип V2, *в* – тип V3, *г* – тип V4. Вертикальной линией отмечен уровень Ферми  $E_F$  гибридной пленки  
 Fig. 4. DOS distributions of graphene-SWCNT hybrid films and their constituent fragments: type V1 (*a*), type V2 (*b*), type V3 (*c*), type V4 (*d*). The vertical line marks the Fermi level  $E_F$  of the hybrid film



Таблица 2 / Table 2

Электронно-энергетические характеристики суперъчеек гибридных пленок графен-ОУНТ  
Electron-energy characteristics of supercells of graphene-SWCNT hybrid films

Характеристики / Characteristics	V1	V2	V3	V4
$E_F$ , eV	-4.68	-4.69	-4.68	-4.68
$E_{gap}$ , eV	0.00	0.00	0.05	0.28

Анализируя графики DOS, приведенные на рис. 4, можно прийти к следующим выводам. Бесщелевой характер зонной структуры конфигурации V1 обусловлен как металлическим характером проводимости графена, так и металлическим типом проводимости ОУНТ (5,5). При этом вблизи уровня Ферми профиль DOS гибридной пленки полностью повторяет профиль DOS нанотрубки (5,5) (см. рис. 4, а). Контуры профиля DOS конфигурации V2 во многом повторяют контуры профиля DOS полупроводниковой ОУНТ (16,0), входящей в состав гибридной пленки (см. рис. 4, б). Однако тип проводимости пленки графен-ОУНТ в этом случае определяет именно бислойный графен, преобладающий в количественном соотношении в составе суперъчейки конфигурации V2. Особенности электронного строения конфигурации V3 обусловлены электронными свойствами хиральной ОУНТ (12,6), о чем свидетельствует сходство их профилей DOS (см. рис. 4, в). Появление незначительной энергетической щели в профиле DOS гибридной пленки вызвано деформацией атомной структуры ОУНТ (12,6), которая приводит к открытию щели и в зонной структуре нанотрубки. Полупроводниковый тип проводимости конфигурации V4 вызван наличием в структуре гибридной пленки второго слоя ОУНТ, повернутого относительно первого на определенный угол ( $45^\circ$ ). Подобная скрученная (twisted) структура бислойной пленки из ОУНТ (6,0) характеризуется наличием энергетической щели величиной 0.28 эВ, которая передается и гибридной пленке графен-ОУНТ (6,0) (см. рис. 4, г). Схожий эффект открытия энергетической щели ранее был установлен для скрученного бислойного графена [41]. Таким образом, определяющую роль в формировании электронной структуры гибридных пленок на основе бислойного графена и ОУНТ вносят именно нанотрубки. Общим для всех профилей DOS рассмотренных конфигураций пленок графен-ОУНТ является увеличение интенсивности пиков DOS по сравнению с DOS их структурных

составляющих вследствие синергетического эффекта, возникающего при сочетании углеродных наноструктур различной размерности.

### Заключение

Проведенное с помощью метода DFTB исследование позволило получить новые данные о влиянии топологических особенностей на электронные свойства гибридных пленок графен-ОУНТ с горизонтально ориентированными нанотрубками. На примере четырех различных топологических конфигураций гибридных пленок, образованных бислойным графеном и моно-/бислоем из ОУНТ, показано, что электронные свойства пленок графен-ОУНТ в значительной степени определяются особенностями атомного и электронного строения входящих в их состав нанотрубок. В ходе анализа зонной структуры и DOS для атомной конфигурации пленки графен-ОУНТ (6,0) обнаружен интересный физический эффект, заключающийся в открытии заметной энергетической щели в зонной структуре скрученной бислойной пленки из ОУНТ (6,0), которая появляется и в зонной структуре самой гибридной пленки.

Принимая во внимание возможности современных экспериментальных технологий в плане контролируемого синтеза ОУНТ заданной хиральности, переноса пленок из ОУНТ на графеновую подложку атомарной толщины, а также покрытия пленок из ОУНТ тонким слоем графена, можно прогнозировать, что именно топологическое управление свойствами гибридных структур графен/ОУНТ послужит ключом для дальнейших разработок элементной базы наноструктур в промышленных масштабах.

### Список литературы

1. Du W., Ahmed Z., Wang Q., Yu C., Feng Z., Li G., Zhang M., Zhou C., Senegor R., Yang C. Y. Structures, properties, and applications of CNT-graphene heterostructures // 2D Materials. 2019. Vol. 6, iss. 4. P. 042005. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab41d3>
2. Gbaguidi A., Namilae S., Kim D. Synergy effect in hybrid



- nanocomposites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // *Nanotechnology*. 2020. Vol. 31, iss. 25. P. 255704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7fcc>
3. Xia K., Zhan H., Gu Y. Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Structure: A Review // *Procedia IUTAM*. 2017. Vol. 21. P. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.piutam.2017.03.042>
  4. Zhang J., Chen Z., Xu X., Liao W., Yan L. A simple and efficient approach to fabricate graphene/CNT hybrid transparent conductive films // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, iss. 83. P. 52555–52560. <https://doi.org/10.1039/C7RA09809J>
  5. Nguyen D. D., Tiwari R. N., Matsuoka Y., Hashimoto G., Rokuta E., Chen Y. Z., Chueh Y. L., Yoshimura M. Low Vacuum Annealing of Cellulose Acetate on Nickel Towards Transparent Conductive CNT–Graphene Hybrid Films // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, iss. 12. P. 9071–9077. <https://doi.org/10.1021/am5003469>
  6. Wang R., Hong T., Xu Y.-Q. Ultrathin single-walled carbon nanotube network framed graphene hybrids // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, iss. 9. P. 5233–5238. <https://doi.org/10.1021/am5082843>
  7. Ghosh R., Maruyama T., Kondo H., Kimoto K., Nagai T., Iijima S. Synthesis of single-walled carbon nanotubes on graphene layers // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, iss. 43. P. 8974–8977. <https://doi.org/10.1039/C5CC02208H>
  8. Chuc N. V., Thanh C. T., Tu N. V., Phuong V. T. Q., Thang P. V., Tam N. T. T. A simple approach to the fabrication of graphene-carbon nanotube hybrid films on copper substrate by chemical vapor deposition // *Journal of Materials Science & Technology*. 2015. Vol. 31, iss. 5. P. 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.027>
  9. Kuang J., Dai Z., Liu L., Yang Z., Jinc M., Zhang Z. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, iss. 20. P. 9252–9260. <https://doi.org/10.1039/C5NR00841G>
  10. Zhu Y., Li L., Zhang C., Casillas G., Sun Z., Yan Z., Ruan G., Peng Z., Raji A. R. O., Kittrell C., Hauge R. H., Tour J. M. A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material // *Nature Communications*. 2012. Vol. 3. P. 1225. <https://doi.org/10.1038/ncomms2234>
  11. Sun D., Liu C., Ren W., Cheng H. A Review of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Flexible Thin-Film Transistors // *Small*. 2013. Vol. 9, iss. 8. P. 1188–1205. <https://doi.org/10.1002/smll.201203154>
  12. Shi E., Li H., Yang L., Hou J., Li Y., Li L., Cao A., Fang Y. Carbon nanotube network embroidered graphene films for monolithic all-carbon electronics // *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27, iss. 4. P. 682–688. <https://doi.org/10.1002/adma.201403722>
  13. Dang V. T., Nguyen D. D., Cao T. T., Le P. H., Tran D. L., Phan N. M., Nguyen V. C. Recent trends in preparation and application of carbon nanotube–graphene hybrid thin films // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. Vol. 7, iss. 3. P. 033002. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/033002>
  14. Zhang C., Liu T. X. A review on hybridization modification of graphene and its polymer nanocomposites // *Chinese Science Bulletin*. 2012. Vol. 57, iss. 23. P. 3010–3021. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5321-x>
  15. Lv R., Cruz-Silva E., Terrones M. Building Complex Hybrid Carbon Architectures by Covalent Interconnections: Graphene-Nanotube Hybrids and More // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, iss. 5. P. 4061–4069. <https://doi.org/10.1021/nn502426c>
  16. Kim S. H., Song W., Jung M. W., Kang M. A., Kim K., Chang S. J., Lee S. S., Lim J., Hwang J., Myung S., An K. S. Carbon Nanotube and Graphene Hybrid Thin Film for Transparent Electrodes and Field Effect Transistors // *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26, iss. 25. P. 4247–4252. <https://doi.org/10.1002/adma.201400463>
  17. Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Piner R., Kim J. Y., Aliev A. E., Tan C., Kim T. Y., Zakhidov A. A., Sberveglieri G., Baughman R. H., Ruoff R. S. Optical, electrical, and electromechanical properties of hybrid graphene/carbon nanotube films // *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27, iss. 19. P. 3053–3059. <https://doi.org/10.1002/adma.201500785>
  18. Li L., Li H., Guo Y., Yang L., Fang Y. Direct synthesis of graphene/carbon nanotube hybrid films from multiwalled carbon nanotubes on copper // *Carbon*. 2017. Vol. 118. P. 675–679. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.078>
  19. Zhou W., Bai X., Wang E., Xie S. Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21, iss. 45. P. 4565–4583. <https://doi.org/10.1002/adma.200901071>
  20. Gan X., Lv R., Bai J., Zhang Z., Wei J., Huang Z. H., Zhu H., Kang F., Terrones M. Efficient photovoltaic conversion of graphene–carbon nanotube hybrid films grown from solid precursors // *2D Materials*. 2015. Vol. 2, iss. 3. P. 034003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/034003>
  21. Yan Z., Peng Z., Casillas G., Lin J., Xiang C., Zhou H., Yang Y., Ruan G., Raji A. R. O., Samuel E. L. G., Hauge R. H., Yacaman M. J., Tour J. M. Rebar graphene // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, iss. 5. P. 5061–5068. <https://doi.org/10.1021/nn501132n>
  22. Li X. L., Sha J. W., Lee S. K., Li Y. L., Ji Y. S., Zhao Y. J., Tour J. M. Rivet graphene // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, iss. 8. P. 7307–7313. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03080>
  23. Lin X., Liu P., Wei Y., Li Q., Wang J., Wu Y., Feng C., Zhang L., Fan S., Jiang K. Development of an ultrathin film comprised of a graphene membrane and carbon nanotube vein support // *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. P. 2920. <https://doi.org/10.1038/ncomms3920>
  24. Liu Y., Wang F., Wang X., Wang X., Flahaut E., Liu X., Li Y., Wang X., Xu Y., Shi Y., Zhang R. Planar carbon nanotube–graphene hybrid films for high-performance broadband photodetectors // *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 8589. <https://doi.org/10.1038/ncomms9589>
  25. Kumar P., Woon K. L., Wong W. S., Saheed M. S. M., Burhanudin Z. A. Hybrid film of single-layer graphene and carbon nanotube as transparent conductive electrode for organic light emitting diode // *Synthetic Metals*. 2019. Vol. 257. P. 116186. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116186>



26. Kim H., Kim J., Jeong H. S., Kim H., Lee H., Ha J. M., Choi S. M., Kim T. H., Nah Y. C., Shin T. J., Bang J., Satija S. K., Koo J. Spontaneous hybrids of graphene and carbon nanotube arrays at the liquid-gas interface for Li-ion battery anodes // *Chemical Communications*. 2018. Vol. 54, iss. 41. P. 5229–5232. <https://doi.org/10.1039/C8CC02148A>
27. Cai B., Yin H., Huo T., Ma J., Di Z., Li M., Hu N., Yang Z., Zhang Y., Su Y. Semiconducting single-walled carbon nanotube/graphene van der Waals junctions for highly sensitive all-carbon hybrid humidity sensors // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8, iss. 10. P. 3386–3394. <https://doi.org/10.1039/C9TC06586E>
28. Hong X., Shi W., Zheng H., Liang D. Effective carbon nanotubes/graphene hybrid films for electron field emission application // *Vacuum*. 2019. Vol. 169. P. 108917. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108917>
29. Liu Y., Liu Y., Qin S., Xu Y., Zhang R., Wang F. Graphene-carbon nanotube hybrid films for high-performance flexible photodetectors // *Nano Research*. 2017. Vol. 10, iss. 6. P. 1880–1887. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1370-9>
30. Wang Z., Li J., Yuan K. Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between horizontally aligned carbon nanotube and graphene // *International Journal of Thermal Sciences*. 2018. Vol. 132. P. 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.07.004>
31. Lepak-Kuc S., Milowska K. Z., Boncel S., Szybowicz M., Dychalska A., Jozwik I., Koziol K. K., Jakubowska M., Lekawa-Raus A. Highly Conductive Doped Hybrid Carbon Nanotube–Graphene Wires // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, iss. 36. P. 33207–33220. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08198>
32. Srivastava J., Gaur A. Tight-binding investigation of the structural and vibrational properties of graphene–single wall carbon nanotube junctions // *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3, iss. 7. P. 2030–2038. <https://doi.org/10.1039/D0NA00881H>
33. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2014. Vol. 372. P. 20120483. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0483>
34. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafè F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshayes M.Y., Dumitrică T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J. J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubař T., Lee I. S., Lutsker V., Maurer R. J., Min S. K., Mitchell I., Negre C., Niehaus T. A., Niklasson A. M. N., Page A. J., Pecchia A., Penazzi G., Persson M. P., Řezáč J., Sánchez C.G., Sternberg M., Stöhr M., Stuckenberg F., Tkatchenko A., Yu V. W., Frauenheim T. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations // *Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152, iss. 12. P. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5143190>
35. DFTB+ Density Functional Based Tight Binding (and more). URL: <https://dftbplus.org/> (дата обращения: 12.05.2020).
36. Zobelli A., Ivanovskaya V., Wagner P., Suarez-Martinez I., Yaya A., Ewels C. A comparative study of density functional and density functional tight binding calculations of defects in graphene // *Physica Status Solidi B*. 2012. Vol. 249, iss. 2. P. 276–282. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100630>
37. Zhang S., Kang L., Wang X., Tong L., Yang L., Wang Z., Qi K., Deng S., Li Q., Bai X., Ding F., Zhang J. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts // *Nature*. 2017. Vol. 543. P. 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature21051>
38. Yang F., Wang X., Zhang D., Qi K., Yang J., Xu Z., Li M., Zhao X., Bai X., Li Y. Growing Zigzag (16,0) Carbon Nanotubes with Structure-Defined Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137, iss. 27. P. 8688–8691. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04403>
39. Correa J. D., Florez E., Mora-Ramos M. E. Ab initio study of hydrogen chemisorption in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, iss. 36. P. 25663–25670. <https://doi.org/10.1039/C6CP04531F>
40. Sahu R. K., Mukherjee V., Dash T., Padhan S. K., Nayak B. B. Vibrational and electronic properties of (5,0) zigzag and (5,5) armchair carbon and SiC nanotubes using density functional theory // *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 615. P. 413074. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413074>
41. Symalla F., Shallcross S., Beljakov I., Fink K., Wenzel W., Meded V. Band-gap engineering with a twist: Formation of intercalant superlattices in twisted graphene bilayers // *Physical Review B*. 2015. Vol. 91, iss. 20. P. 205412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205412>

## References

1. Du W., Ahmed Z., Wang Q., Yu C., Feng Z., Li G., Zhang M., Zhou C., Senegor R., Yang C. Y. Structures, properties, and applications of CNT-graphene heterostructures. *2D Materials*, 2019, vol. 6, iss. 4, pp. 042005. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab41d3>
2. Gbaguidi A., Namila S., Kim D. Synergy effect in hybrid nanocomposites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, iss. 25, pp. 255704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7fcc>
3. Xia K., Zhan H., Gu Y. Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Structure: A Review. *Procedia IUTAM*, 2017, vol. 21, pp. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.piutam.2017.03.042>
4. Zhang J., Chen Z., Xu X., Liao W., Yan L. A simple and efficient approach to fabricate graphene/CNT hybrid transparent conductive films. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, iss. 83, pp. 52555–52560. <https://doi.org/10.1039/C7RA09809J>
5. Nguyen D. D., Tiwari R. N., Matsuoka Y., Hashimoto G., Rokuta E., Chen Y. Z., Chueh Y. L., Yoshimura M. Low Vacuum Annealing of Cellulose Acetate on Nickel Towards Transparent Conductive CNT–Graphene Hybrid Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, iss. 12, pp. 9071–9077. <https://doi.org/10.1021/am5003469>
6. Wang R., Hong T., Xu Y.-Q. Ultrathin single-walled carbon nanotube network framed graphene hybrids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, iss. 9, pp. 5233–5238. <https://doi.org/10.1021/am5082843>



7. Ghosh R., Maruyama T., Kondo H., Kimoto K., Nagai T., Iijima S. Synthesis of single-walled carbon nanotubes on graphene layers. *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, iss. 43, pp. 8974–8977. <https://doi.org/10.1039/C5CC02208H>
8. Chuc N. V., Thanh C. T., Tu N. V., Phuong V. T. Q., Thang P. V., Tam N. T. T. A simple approach to the fabrication of graphene-carbon nanotube hybrid films on copper substrate by chemical vapor deposition. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, vol. 31, iss. 5, pp. 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.027>
9. Kuang J., Dai Z., Liu L., Yang Z., Jinc M., Zhang Z. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, iss. 20, pp. 9252–9260. <https://doi.org/10.1039/C5NR00841G>
10. Zhu Y., Li L., Zhang C., Casillas G., Sun Z., Yan Z., Ruan G., Peng Z., Raji A. R. O., Kittrell C., Hauge R. H., Tour J. M. A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material. *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, pp. 1225. <https://doi.org/10.1038/ncomms2234>
11. Sun D., Liu C., Ren W., Cheng H. A Review of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Flexible Thin-Film Transistors. *Small*, 2013, vol. 9, iss. 8, pp. 1188–1205. <https://doi.org/10.1002/sml.201203154>
12. Shi E., Li H., Yang L., Hou J., Li Y., Li L., Cao A., Fang Y. Carbon nanotube network embroidered graphene films for monolithic all-carbon electronics. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, iss. 4, pp. 682–688. <https://doi.org/10.1002/adma.201403722>
13. Dang V. T., Nguyen D. D., Cao T. T., Le P. H., Tran D. L., Phan N. M., Nguyen V. C. Recent trends in preparation and application of carbon nanotube–graphene hybrid thin films. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, vol. 7, iss. 3, pp. 033002. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/033002>
14. Zhang C., Liu T. X. A review on hybridization modification of graphene and its polymer nanocomposites. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, vol. 57, iss. 23, pp. 3010–3021. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5321-x>
15. Lv R., Cruz-Silva E., Terrones M. Building Complex Hybrid Carbon Architectures by Covalent Interconnections: Graphene-Nanotube Hybrids and More. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, iss. 5, pp. 4061–4069. <https://doi.org/10.1021/nn502426c>
16. Kim S. H., Song W., Jung M. W., Kang M. A., Kim K., Chang S. J., Lee S. S., Lim J., Hwang J., Myung S., An K. S. Carbon Nanotube and Graphene Hybrid Thin Film for Transparent Electrodes and Field Effect Transistors. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, iss. 25, pp. 4247–4252. <https://doi.org/10.1002/adma.201400463>
17. Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Piner R., Kim J. Y., Aliev A. E., Tan C., Kim T. Y., Zakhidov A. A., Sberveglieri G., Baughman R. H., Ruoff R. S. Optical, electrical, and electromechanical properties of hybrid graphene/carbon nanotube films. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, iss. 19, pp. 3053–3059. <https://doi.org/10.1002/adma.201500785>
18. Li L., Li H., Guo Y., Yang L., Fang Y. Direct synthesis of graphene/carbon nanotube hybrid films from multiwalled carbon nanotubes on copper. *Carbon*, 2017, vol. 118, pp. 675–679. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.078>
19. Zhou W., Bai X., Wang E., Xie S. Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, iss. 45, pp. 4565–4583. <https://doi.org/10.1002/adma.200901071>
20. Gan X., Lv R., Bai J., Zhang Z., Wei J., Huang Z. H., Zhu H., Kang F., Terrones M. Efficient photovoltaic conversion of graphene–carbon nanotube hybrid films grown from solid precursors. *2D Mater.*, 2015, vol. 2, iss. 3, pp. 034003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/034003>
21. Yan Z., Peng Z., Casillas G., Lin J., Xiang C., Zhou H., Yang Y., Ruan G., Raji A. R. O., Samuel E. L. G., Hauge R. H., Yacaman M. J., Tour J. M. Rebar graphene. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, iss. 5, pp. 5061–5068. <https://doi.org/10.1021/nn501132n>
22. Li X. L., Sha J. W., Lee S. K., Li Y. L., Ji Y. S., Zhao Y. J., Tour J. M. Rivet graphene. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, iss. 8, pp. 7307–7313. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03080>
23. Lin X., Liu P., Wei Y., Li Q., Wang J., Wu Y., Feng C., Zhang L., Fan S., Jiang K. Development of an ultrathin film comprised of a graphene membrane and carbon nanotube vein support. *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, pp. 2920. <https://doi.org/10.1038/ncomms3920>
24. Liu Y., Wang F., Wang X., Flahaut E., Liu X., Li Y., Wang X., Xu Y., Shi Y., Zhang R. Planar carbon nanotube–graphene hybrid films for high-performance broadband photodetectors. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, pp. 8589. <https://doi.org/10.1038/ncomms9589>
25. Kumar P., Woon K. L., Wong W. S., Saheed M. S. M., Burhanudin Z. A. Hybrid film of single-layer graphene and carbon nanotube as transparent conductive electrode for organic light emitting diode. *Synth. Met.*, 2019, vol. 257, pp. 116186. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116186>
26. Kim H., Kim J., Jeong H. S., Kim H., Lee H., Ha J. M., Choi S. M., Kim T. H., Nah Y. C., Shin T. J., Bang J., Satija S. K., Koo J. Spontaneous hybrids of graphene and carbon nanotube arrays at the liquid-gas interface for Li-ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 2018, vol. 54, iss. 41, pp. 5229–5232. <https://doi.org/10.1039/C8CC02148A>
27. Cai B., Yin H., Huo T., Ma J., Di Z., Li M., Hu N., Yang Z., Zhang Y., Su Y. Semiconducting single-walled carbon nanotube/graphene van der Waals junctions for highly sensitive all-carbon hybrid humidity sensors. *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, iss. 10, pp. 3386–3394. <https://doi.org/10.1039/C9TC06586E>
28. Hong X., Shi W., Zheng H., Liang D. Effective carbon nanotubes/graphene hybrid films for electron field emission application. *Vacuum*, 2019, vol. 169, pp. 108917. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108917>
29. Liu Y., Liu Y., Qin S., Xu Y., Zhang R., Wang F. Graphene-carbon nanotube hybrid films for high-performance flexible photodetectors. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, iss. 6, pp. 1880–1887. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1370-9>



30. Wang Z., Li J., Yuan K. Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between horizontally aligned carbon nanotube and graphene. *Int. J. Therm. Sci.*, 2018, vol. 132, pp. 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.07.004>
31. Lepak-Kuc S., Milowska K. Z., Boncel S., Szybowicz M., Dychalska A., Jozwik I., Koziol K. K., Jakubowska M., Lekawa-Raus A. Highly Conductive Doped Hybrid Carbon Nanotube–Graphene Wires. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, iss. 36, pp. 33207–33220. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08198>
32. Srivastava J., Gaur A. Tight-binding investigation of the structural and vibrational properties of graphene–single wall carbon nanotube junctions. *Nanoscale Adv.*, 2021, vol. 3, iss. 7, pp. 2030–2038. <https://doi.org/10.1039/D0NA00881H>
33. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. Royal Soc. A*, 2014, vol. 372, pp. 20120483. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0483>
34. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshayé M.Y., Dumitrică T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J. J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubař T., Lee I. S., Lutsker V., Maurer R. J., Min S. K., Mitchell I., Negre C., Niehaus T. A., Niklasson A. M. N., Page A. J., Pecchia A., Penazzi G., Persson M. P., Řezáč J., Sánchez C.G., Sternberg M., Stöhr M., Stuckenberg F., Tkatchenko A., Yu V. W., Frauenheim T. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, iss. 12, pp. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5143190>
35. DFTB+ Density Functional Based Tight Binding (and more). Available at: <https://dftbplus.org/> (accessed 12 May 2020).
36. Zobelli A., Ivanovskaya V., Wagner P., Suarez-Martinez I., Yaya A., Ewels C. A comparative study of density functional and density functional tight binding calculations of defects in graphene. *Phys. Status Solidi B*, 2012, vol. 249, iss. 2, pp. 276–282. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100630>
37. Zhang S., Kang L., Wang X., Tong L., Yang L., Wang Z., Qi K., Deng S., Li Q., Bai X., Ding F., Zhang J. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts. *Nature*, 2017, vol. 543, pp. 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature21051>
38. Yang F., Wang X., Zhang D., Qi K., Yang J., Xu Z., Li M., Zhao X., Bai X., Li Y. Growing Zigzag (16,0) Carbon Nanotubes with Structure-Defined Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, iss. 27, pp. 8688–8691. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04403>
39. Correa J. D., Florez E., Mora-Ramos M. E. Ab initio study of hydrogen chemisorption in nitrogen-doped carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, iss. 36, pp. 25663–25670. <https://doi.org/10.1039/C6CP04531F>
40. Sahu R. K., Mukherjee V., Dash T., Padhan S. K., Nayak B. B. Vibrational and electronic properties of (5,0) zigzag and (5,5) armchair carbon and SiC nanotubes using density functional theory. *Phys. B: Condens. Matter.*, 2021, vol. 615, pp. 413074. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413074>
41. Symalla F., Shallcross S., Beljakov I., Fink K., Wenzel W., Meded V. Band-gap engineering with a twist: Formation of intercalant superlattices in twisted graphene bilayers. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, iss. 20, pp. 205412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205412>

Поступила в редакцию 22.08.2021, после рецензирования 05.09.2021, принята к публикации 15.09.2021  
Received 22.08.2021, revised 05.09.2021, accepted 15.09.2021